

УДК 674.815-41

Н. В. Липцев, В. Е. Чибирев  
(Ленинградская лесотехническая  
академия им. С. М. Кирова)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОИЗВОДСТВУ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Гидротермическая обработка древесины (пропаривание древесной щепы в дефибраторах) в своей основе является диффузионным процессом [1]. Главную роль здесь играет проникновение полярных жидкостей (вода, насыщенный водяной пар, растворы вводимых химических добавок) в клеточные оболочки древесины. При гидротермической обработке древесины в области высоких температур процессы диффузии безусловно осложняются физико-химическими и химическими процессами, но надо помнить, что они могут проявляться только в результате первоначально происходящей диффузии жидкости в вещество древесины.

Количественных данных о диффузии полярных жидкостей в клеточные стенки волокон и межклеточное вещество древесины в литературе встречается мало. Объясняется это отсутствием удобных методов исследования для сложного капиллярно-пористого анизотропного строения древесины. Ю. М. Ивановым [2] предложен деформационный метод определения коэффициента диффузии по изменению свойств древесины в результате исследуемого процесса диффузии. Коэффициент диффузии определялся по набуханию тонких деревянных пластин, погруженных в жидкость. Однако и этот метод нельзя считать универсальным, так как набухание древесного волокна происходит не только в наружную сторону, но и, главным образом, внутрь, в объем лумена [3]. Набухание в наружную сторону препятствует перекрещивающаяся фибриллярная структура наружного слоя вторичной стенки волокна и давление соседних набухших клеток. По-видимому,

более четкую картину изменения коэффициента диффузии можно получить, используя результаты физико-механических испытаний древесины, например, модули упругости.

Для древесной щепы при гидротермической обработке в производстве древесноволокнистых плит большое значение имеет диффузия жидкости и пара в поперечном тангентальном направлении через клеточные стенки. Определению параметров диффузионного процесса в клеточные оболочки и межклеточное вещество древесины, подвергнутой гидротермической обработке, и посвящена данная работа.

Кинетика диффузионного процесса характеризуется коэффициентом диффузии ( $D$ ) и энергией активации процесса ( $E$ ). Для их определения можно воспользоваться данными изменения динамического модуля упругости древесины поперек волокон в процессе гидротермической обработки [4]. В этой работе представлены результаты замера свойств древесины сосны, пропаренной при различных температурах, после охлаждения до комнатной температуры при сохранении влажности, достигнутой в процессе пропаривания. Пропаривание осуществляли в лабораторном 17-литровом автоклаве.

В применении ко второму закону Фика для одномерной (поперек большой плоскости образца) нестационарной молекулярной диффузии [1] процесс изменения динамического модуля упругости древесины при гидротермической обработке характеризуется дифференциальным уравнением второго порядка

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $n = \frac{E_t}{E_0} 100$  — отношение модуля упругости при данном времени пропаривания к исходному его значению до пропаривания, %;

$\tau$  — продолжительность обработки;

$D_{\text{эф}}$  — эффективный коэффициент диффузии.

Одно из решений данного уравнения приведено в работе [2] с получением экспоненциальной зависимости и применительно к

изменению динамического модуля упругости примет вид

$$\frac{K_0 - K_p}{K_i - K_p} = \delta \frac{\Delta \rho_p \sqrt{t}}{a^2}, \quad (2)$$

где  $K_0$  - исходное значение показателя упругости древесины до пропаривания;

$K_i$  - то же при данной продолжительности пропаривания;

$K_p$  - то же предельное для данной температуры (при установившемся равновесии).

При этом виде левой части выражения избегается отрицательный знак перед коэффициентом диффузии, полученный в работе [2].

Обозначив  $\frac{K_0 - K_p}{K_i - K_p}$  через  $\phi$ , находим

$$\Delta \rho_p = \frac{c_i \Delta \phi a^2}{\delta^2 \sqrt{t}}, \quad (3)$$

где  $a$  - половина наименьшего образца.

Толщина образцов при испытаниях составляла 5 мм, т.е.

$a = 2,5$  мм.

Определив эффективную энергию активации процесса диффузии по уравнению Аррениуса  $\Delta \rho_p = \Delta \rho_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ , можно определить начальный, не зависящий от температуры, коэффициент диффузии  $\Delta \rho_0$ , являющийся предэкспонентой данного уравнения.

$$\ln \Delta \rho_0 = \ln \Delta \rho_p + \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

Согласно результатам Ю.М.Иванова, при исследовании скорости диффузии воды поперек волокон в тангентальном направлении длина образца вдоль волокон должна быть в 7-10 раз больше его поперечного размера [2]. При этом исключается влияние на результаты измерений диффузии жидкости вдоль волокон. В наших исследованиях она составляла 20 мм. Образцы древесины перед испытанием выдерживали в воде в течение суток. Проводимое замачивание недостаточно для полного насыщения, но в процессе достижения необходимой температуры пропаривания в автоклаве при скорости нагрева 0,05 град/с образцы полностью

достигает точки предельного насыщения, и изменения их упругих свойств идут в области предельного насыщения.

Экспериментальные данные изменения упругих свойств древесины приведены в таблице. Плотность исследуемой заболонной древесины сосны составляла  $500 \pm 20 \text{ кг/м}^3$ . В работе [4] показано, что изменения упругих свойств древесины происходят при продолжительности пропаривания в интервале - 32 мин. Далее свойства древесины изменяются медленно с увеличением времени. Поэтому для расчета коэффициента диффузии мы приняли продолжительность пропаривания 8, 12, 16, 20, 24, 28 и 32 мин.

Динамический модуль упругости сосновой древесины,  
подвергнутой гидротермической обработке

Темпе- ратура, °C	Продолжительность, мин							$n_p, \%$
	8	12	16	20	24	28	32	
	$n_i, \%$							
120	89,4	85,7	82,6	81,2	80,0	79,6	79,2	79,2
140	85,5	79,6	76,3	74,3	73,2	72,4	71,9	71,0
160	76,7	71,4	67,3	64,4	63,4	62,5	62,0	61,0
180	66,8	59,4	55,1	53,0	51,2	50,3	49,8	46,5
200	50,2	38,8	32,6	31,4	30,6	29,8	29,4	29,0

На рис. 1 и 2 приведены зависимости  $\epsilon_n$  и коэффициента диффузии от температуры. Для изменения коэффициента диффузии характерна параболическая зависимость от температуры (рис. 2, а). Его истинные значения при исследованных температурах изменялись от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Полученный коэффициент диффузии имеет значения ниже результатов, полученных Ю.М.Ивановым, в 2-2,5 раза, имея тот же порядок. Отмеченное уменьшение, по-видимому, объясняется следующим образом. Для прочих равных условий коэффициент диффузии с повышением температуры возрастает. Его значения зависят от направления и глубины проникновения в вещество

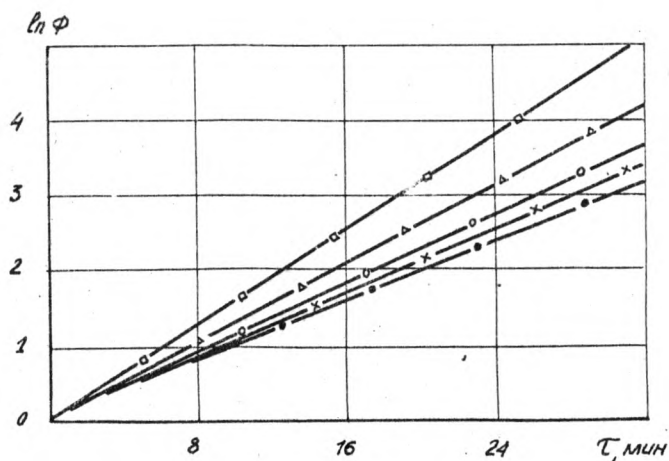


Рис. 1. График зависимости изменения физико-механических свойств сосновой древесины от продолжительности гидротермической обработки при различных температурах:

—□—□—□— 120°C, —Δ—Δ—Δ— 140°C, —○—○—○— 160°C,  
—x—x—x— 180°C, —·—·—·— 200°C

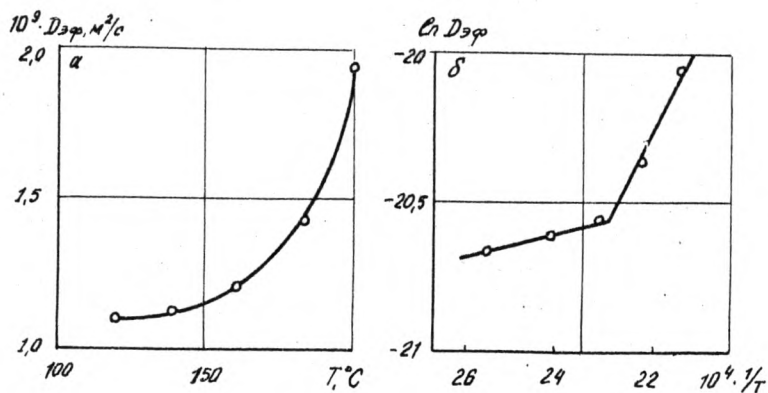


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии:

а)  $D-t$ ; б)  $\ln D - \frac{1}{T}$

древесины. Например, коэффициент диффузии жидкости будет иметь разные значения при адсорбции влаги в неупорядоченные аморфные и в ориентированные участки (мицеллы) полимеров древесины. Достигнув предельного насыщения при низких температурах (до 100 °C), мы не получим проникновения влаги в мицеллы целлюлозы, а только в капилляры и, возможно, в аморфные участки мицеллярных прядей. Для диффузии воды в высокоориентированные участки целлюлозы требуется приложение дополнительной энергии (например, тепловой). Происходящая при этом термическая деструкция полимеров увеличивает доступность воды к их поверхности.

Подсчитанная эффективная энергия активации диффузии имеет два значения: 3,7 кДж/моль для температур до 170 °C и 28,5 кДж/моль для температур выше 170 °C (см. рис. 2, б). Для данных условий эксперимента при температурах пропаривания древесной щепы выше 170 °C резко увеличивается коэффициент диффузии воды в древесину (рис. 2, а) и происходит перегиб кривой  $\ln D_p - \frac{1}{T}$  (рис. 2, б). Для первого участка кривой (120-170 °C)  $D_0 = 3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с, а для температур 170-190 °C  $D_0 = 1,35 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Возможная причина связана с началом деструкции углеводного комплекса древесины [5].

Таким образом, по результатам измерения модуля упругости древесины, подвергнутой гидротермической обработке, могут быть определены характеристики процесса диффузии жидкости в древесину при температурах, превышающих 100 °C. Температурная зависимость коэффициента диффузии и при высоких температурах (до 200 °C) подчиняется экспоненциальному закону и его значения могут быть рассчитаны. В дальнейших исследованиях значения характеристик процесса диффузии будут дополнены и уточнены результатами, полученными при измерении модуля сдвига древесины непосредственно в процессе пропаривания по методике [6].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Масаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М., 1971

2. Иванов Ю.М. Диффузия в клеточные оболочки древесины.  
- В кн.: Древесиноведение и защита древесины. - М., 1968, вып. LXV.
3. Чиркова В.С., Липцев Н.В., Ласкеев П.Х., Савенкова Т.С. Исследование изменения морфологической структуры древесного волокна в процессе дефибраторного размола. - В сб.: Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов. - Л., 1974, вып. 1
4. Чибирев В.Е., Липцев Н.В., Солечник Н.Я. К вопросу о температурно-временной эквивалентности гидротермической обработки древесины применительно к производству древесноволокнистых плит. - В сб.: Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1976.
5. Ласкеев П.Х., Липцев Н.В. К вопросу о реологии размола древесины разных пород на дисковых аппаратах, применительно к производству древесноволокнистых плит - В кн.: Материалы научно-технической конференции. - Л., 1968. ч. П.
6. Чибирев В.Е., Липцев Н.В. Изучение вязко-упругих свойств древесины в процессе гидротермической обработки применительно к производству древесноволокнистых плит. - В сб.: Технология древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1978, вып. 5.